

Dry film process for altering the wavelength of response of holograms.**Publication number:** DE69201698T**Publication date:** 1995-11-09**Inventor:** GAMBOGI WILLIAM JOHN (US); MELEGA ROBERT
GEORGE (US)**Applicant:** DU PONT (US)**Classification:****- international:** *G03H1/04; G03F7/00; G03H1/18; G03H1/24;
G03H1/26; G03H1/04; G03F7/00; G03H1/00;
G03H1/18; G03H1/26; (IPC1-7): G03F7/00; G03H1/18***- european:** G03F7/00B3; G03H1/18; G03H1/24**Application number:** DE19926001698T 19920817**Priority number(s):** US19910758270 19910827**Also published as:**

EP0529459 (A1)

US5182180 (A1)

JP5204288 (A)

EP0529459 (B1)

Report a data error here

Abstract not available for DE69201698T

Abstract of corresponding document: **EP0529459**

The process is disclosed for altering the wavelength response of a volume phase reflection hologram by contacting the hologram with a diffusion element containing a monomer. Monomer in the diffusion element is partially polymerized to effect a desired diffusion pattern.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

18 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Übersetzung der
europäischen Patentschrift

87 EP 0 529 459 B1

10 DE 692 01 698 T 2

51 Int. Cl.⁸:
G 03 F 7/00
G 03 H 1/18

21	Deutsches Aktenzeichen:	692 01 698.8
22	Europäisches Aktenzeichen:	92 113 889.5
23	Europäischer Anmeldetag:	17. 8. 92
27	Erstveröffentlichung durch das EPA:	3. 3. 93
27	Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA:	15. 3. 95
47	Veröffentlichungstag im Patentblatt:	9. 11. 95

30 Unionspriorität: 32 33 31

27.08.91 US 758270

73 Patentinhaber:

E.I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., US

74 Vertreter:

Patentanwälte von Kreiser, Selting, Werner et col.,
50667 Köln

64 Benannte Vertragsstaaten:

BE, DE, FR, GB, IT

72 Erfinder:

Gambogi, William John, Jr., Wilmington, Delaware
19808, US; Melegs, Robert George, Wilmington,
Delaware 19803, US

64 Trockenfilmverfahren zur Modifizierung der Hologramme ansprechenden Wellenlänge.

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II 5 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patentamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 692 01 698 T 2

DE 692 01 698 T 2

Die Erfindung bezieht sich auf Abbilden unter Verwendung des Brechungsindex, insbesondere auf ein Verfahren zur Änderung der Wellenlänge der Antwort eines Volumen-Phasen-Reflektions-Hologramms.

Volumen-Phasen-Reflektions-Hologramme reflektieren im allgemeinen nur eine einzige Licht-Wellenlänge und bilden somit ein monochromatisches, rekonstruiertes Bild. Um mehrfarbige, rekonstruierte Bilder herzustellen, muß man eine Reihe von Hologrammen in dem gleichen Aufzeichnungsmedium abbilden. Dies ist ein schwieriges und zeitraubendes Verfahren.

In einer Annäherung wird ein panchromatisches Aufzeichnungsmedium ausgewählt, das gegenüber einem breiten Spektrum sichtbarer Strahlung empfindlich ist. Eine Reihe von Hologrammen wird in dem Material durch Belichten mit verschiedenen Licht-Wellenlängen abgebildet. Weber et al. offenbaren z.B. in Practical Holography IV, Proc. SPIE, 1212, Seiten 30-39 (1990) Abbilden eines photopolymeren holographischen Aufzeichnungsmediums mit Licht von 647 nm, 528 nm und 476 nm, um einen dreifarbigem holographischen Spiegel herzustellen. Bei diesem Versuch benötigt man jedoch den Einbau von Sensibilisierungsfarbstoffen, um Antwort auf die verschiedenen Wellenlängen zu erhalten. Jeder Farbstoff muß im Verlauf der Zeit ausbleichen, oder der Farbstoff selbst wird dem Hologramm Färbung erteilen. Auch muß die Intensität jeder Belichtung sorgfältig gesteuert werden, damit nur ein Teil der Monomers, das in dem Aufzeichnungsmedium vorliegt, verbraucht wird, so daß Monomer für die nachfolgenden Belichtungen vorliegt, um die anderen Farben zu bilden. So kann das sich ergebende farbige Hologramm nicht ganz so hell wie erwünscht sein.

Bei einer andere Annäherung werden alle Belichtungen bei der gleichen Wellenlänge durchgeführt, wobei das Aufzeichnungsmedium nach jeder Belichtung fortschreitend quillt oder schrumpft. T.J. Cvetovich beschreibt z.B. in Applications of Holography, Proc. SPIE, 523, Seiten 47-51 (1985) ein Verfahren, bei dem ein Aufzeichnungsmedium aufeinanderfolgend zu einer Reihe von Master-Hologrammen belichtet wird. Das Aufzeichnungsmedium wird mit Triethanolamin vor der ersten Belichtung gequollen und fortschreitend vor jeder nachfolgenden Belichtung getrocknet. Es ist jedoch schwierig Hologramme unter Anwendung dieser Annäherung, aufgrund der Schwierigkeit in zuverlässiger Weise die Menge des Quellens oder Schrumpfens beim Naßverarbeiten zu steuern, reproduzierbar zu verarbeiten.

In US-A-4 959 283, entsprechend EP 0 487 772 A2 wird ein Verfahren zur Änderung der Antwort-Wellenlänge eines Hologramms offenbart. Nach dem Belichten und Entwickeln des Hologramms wird ein Trockenfilm-Diffusionselement auf dasselbe laminiert. Material kann in das Hologramm oder aus dem Hologramm diffundieren, wodurch seine Antwort-Wellenlänge geändert wird. Jedoch wird bei diesem Verfahren nur die Antwort-Wellenlänge des gesamten Hologramms geändert und es wird kein mehrfarbiges Hologramm gebildet.

Somit besteht eine fortschreitende Notwendigkeit für ein praktisches Verfahren zur Bildung von mehrfarbigen Hologrammen.

Die vorliegende Erfindung stellt ein Verfahren zur Herstellung eines mehrfarbigen Volumenphasen-Hologramms in einem im wesentlichen festen, transparenten, lichtempfindlichen Filmelement gemäß Anspruch 1 bereit. Weitere Ausführungsformen können in den Unteransprüchen gefunden werden.

Das Diffusionselement kann bildweise belichtet werden, um ein Halbton-Bild aus restlichem Monomer bilden, das während der

Kontaktierungsstufe in das Filmelement wandert, um selektiv erwünschte Teile des Hologramms aufzuquellen. Das Verfahren wird auf einfache Weise wiederholt, um mehrfarbige Hologramme zu bilden. Alternativ kann ein Diffusionselement mehrfachen Bestrahlungen ausgesetzt werden, die ein erwünschtes Muster aus variierender Monomer-Konzentration bilden, das während der Kontaktierungsstufe wandert.

Die Erfindung stellt ein Verfahren zur selektiven Abänderung der Antwort-Wellenlänge eines Volumenphasen-Reflektions-Hologramms bereit. Ein Diffusionselement, das ein Monomer, ein Bindemittel und eine Photoinitiator-System enthält, wird auf ein lichtempfindliches Filmelement aufgetragen, nachdem das Element abgebildet worden war, um ein Reflektions-Hologramm aufzuzeichnen. Das Diffusionselement wird bestrahlt, um wenigstens einen Teil des Monomers zu polymerisieren, wobei die Menge des Monomers, die in das Hologramm diffundiert, gesteuert wird. Bestrahlung des Diffusionselements kann entweder vor oder nach der Laminierungsstufe durchgeführt werden, und sie kann in einer bildweisen Art durchgeführt werden, um selektiv die Antwort eines Teils des Hologramms zu verändern. Es können mehrfache Bestrahlungen eines einzigen Diffusionselements oder mehrfacher Diffusionselemente angewendet werden, um mehrfarbige Hologramme herzustellen. Es können auch mehrfache Bestrahlungen eines einzigen Diffusionselements oder mehrfacher Diffusionselemente angewendet werden, um selektiv die Repetier-Wellenlänge oder Brechungswirksamkeit in ausgewählten Bereichen oder kontinuierlich über ausgewählte Bereiche zu steuern.

Das Diffusionselement ist ein trockener Film, der ein Monomer, ein Initiatorsystem und ein Bindemittel auf einem Träger umfaßt. Wenn das Diffusionselement auf ein Filmelement aufgetragen wird, das ein Volumenphasen-Reflektions-Hologramm enthält, diffundiert das Monomer in das Filmelement, wobei die Wellenlänge des Lichts, die durch das Hologramm reflektiert

wird, zunimmt. Die Verschiebung wird durch Polymerisation des Monomers nach der Diffusion fixiert.

Irgendeines der zahlreichen gebräuchlichen photopolymerisierbaren Monomere kann in dem Film verwendet werden, vorausgesetzt, daß das ausgewählte Monomer in das Aufzeichnungsmedium diffundieren kann und mit ihm kompatibel ist. Wenn das holographische Aufzeichnungsmedium ein Photopolymer ist, kann das Monomer gleich dem sein, das in dem Aufzeichnungsmedium enthalten ist, ein Monomer mit einem ähnlichen Brechungsindex sein, ein Monomer, das vollkommen verschieden ist oder eine Mischung verschiedener Monomere sein.

Das Initiatorsystem kann irgendeines der gebräuchlichen Initiatorsysteme sein, die in photopolymerisierbaren Zusammensetzungen verwendet werden. Initiatorsysteme, die keine Komponente enthalten, die sichtbare Strahlung absorbiert, können vorteilhafterweise verwendet werden. Diffusion von Materialien, die sichtbares Licht absorbieren, erteilen dem fertigen Hologramm unerwünschte Färbung. Initiatorsysteme, die kein sichtbares Licht absorbieren, können nicht durch sichtbare Strahlung bestrahlt werden.

Das Bindemittel kann irgendeines der gebräuchlichen Bindemittel sein, die in photopolymerisierbaren Zusammensetzungen verwendet werden. Beispiele derartiger Bindemittel werden nachstehend beschrieben. Wenn der Film und das Aufzeichnungsmedium das gleiche Bindemittel haben oder wenn das Bindemittel des Films ein kompatibles, transparentes Material ist, kann das Diffusionselement permanent auf den lichtempfindlichen Film aufgetragen werden, um als eine Schutzbeschichtung zu dienen.

Zusätzliche Komponenten können in dem Film vorliegen, vorausgesetzt, daß sie mit der Zusammensetzung kompatibel sind und entweder nicht in das Aufzeichnungsmedium diffundieren können oder nicht in negativer Weise die Eigenschaften des

Aufzeichnungsmediums beeinflussen. Z.B. kann das Diffusionselement Weichmacher, Wärmestabilisatoren, Beschichtungshilfsmittel, Reagenzien gegen die Lichthofbildung und dergleichen enthalten, die gebräuchlicherweise zu photopolymerisierbaren Zusammensetzungen gegeben werden.

Das Diffusionselement weist allgemein einen Träger auf. Der Träger kann jedes dimensionsstabile Material sein, das typischerweise bei Photopolymerfilmen verwendet wird. Ein transparenter Träger ist erforderlich, wenn Bestrahlung durch den Träger durchgeführt werden muß. Bevorzugte Träger-Materialien sind Polymerfolien wie Polyethylen-, Polypropylen-, Cellulose- und Polyethylenterephthalat-Folie. Das Element kann auch eine Bedeckungsschicht haben, um es zu schützen, bis es gebrauchsfertig ist. Die Bedeckungsschicht ist im allgemeinen eine Polymerfolie wie eine solche aus Polyethylen, Polypropylen oder Polyethylenterephthalat.

Das Diffusionselement kann unter Verwendung gebräuchlicher Beschichtungstechniken hergestellt werden. Die Bestandteile des trockenen Films werden in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst, auf den Träger aufgetragen und das Lösungsmittel wird verdampft. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wird die Bedeckungsschicht auf den trockenen Film aufgetragen. Alternativ kann der trockene Film auf die Bedeckungsschicht aufgetragen werden und der Träger auf den trockenen Film aufgetragen werden.

In dem Verfahren der Erfindung wird das Diffusionselement bestrahlt, um wenigstens einen Teil des Monomers zu polymerisieren, wobei die Menge des Monomers, die in das Aufzeichnungsmedium diffundiert, gesteuert wird. Bestrahlung kann entweder vor und/oder nachdem das Diffusionselement auf das Aufzeichnungsmedium, umfassend das Hologramm, aufgetragen ist, durchgeführt werden. Das Diffusionselement wird auf bildweise Art bestrahlt.

Wenn die Bestrahlung vor der Laminierung durchgeführt wird, wird die Bedeckungsschicht an ihrem Platz belassen und die Bestrahlung wird durch den Träger durchgeführt. Die Bedeckungsschicht wird von dem Diffusionselement entfernt und die freigelegte Seite des bestrahlten Diffusionselements wird auf das Aufzeichnungsmedium, umfassend das Hologramm, aufgetragen.

Wenn die Bestrahlung nach der Laminierung durchgeführt wird, wird die Bedeckungsschicht von dem Diffusionselement entfernt und die freigelegte Seite des Diffusionselements wird auf das Aufzeichnungsmedium, umfassend das Hologramm, aufgetragen. Typischerweise wird der Diffusionselement-Träger nach der Laminierung an seinem Platz verbleiben, so daß er als eine Bedeckungsschicht für das Diffusionselement fungiert. Nachdem es auf das Aufzeichnungsmedium aufgetragen ist, wird das Diffusionselement typischerweise durch den Diffusionselement-Träger bestrahlt. Bestrahlung kann sofort nach der Laminierung, bevor ein wesentlicher Teil des Monomers diffundiert ist, durchgeführt werden. Alternativ oder zusätzlich dazu kann die Bestrahlung zum Stoppen oder Begrenzen der Diffusion durchgeführt werden, nachdem ein wesentlicher Teil des Monomers diffundiert ist.

Alternativ oder zusätzlich dazu kann die Bestrahlung in einer bildweisen Art vor der Laminierung, sofort nach der Laminierung und/oder nachdem ein wesentlicher Teil des Monomers diffundiert ist, durchgeführt werden. Bildweise Bestrahlung kann gebräuchlicherweise durch eine Halbton-oder kontinuierliche Durchsichtsvorlage durchgeführt werden. Andere Mittel bildweiser Bestrahlung umfassen Belichtung durch eine lichtdurchlässige Vorrichtung wie eine flüssig-kristalline optische Anzeige und Belichten unter Anwendung eines abtastenden Lasers, Elektronenstrahls oder dergleichen. Bildweise Bestrahlung polymerisiert wenigstens einen Teil des Monomers in den belichteten Bereichen des Diffusionselements ohne Monomer in den unbelichteten Bereichen zu polymeri-

sieren. Mehr Monomer für die Diffusion steht aus den unbelichteten Bereichen als aus den belichteten Bereichen zu Verfügung. Nach der Diffusion werden die Bereiche des Hologramms, die mit den unbelichteten Bereichen des Diffusionselements in Kontakt stehen, zu längeren Antwort-Wellenlängen verschoben als die Bereiche des Hologramms, die mit den belichteten Bereichen des Diffusionselements in Kontakt stehen.

Ein ähnliches Verfahren, bei dem nichtpolymerisiertes Monomer in dem holographischen Film in das Diffusionselement diffundiert, ergibt eine Blauverschiebung der Repetier-Wellenlänge. Strukturweises Belichten des Diffusionselements steuert den Monomer-Konzentrationsgradienten zwischen dem holographischen Film und dem Diffusionselement.

Unterschiedliche Bereiche des Diffusionselements können auf eine Weise belichtet werden, so daß unterschiedliche Mengen an Monomer in jedem Bereich polymerisiert werden. Da unterschiedliche Monomermengen zur Verfügung stehen, um von jedem Bereich aus zu diffundieren, wird jeder Teil des Hologramms, der in Kontakt mit jedem Bereich steht, zu einer verschiedenen Wellenlänge verschoben werden. Auf diese Weise wird ein mehrfarbiges Hologramm gebildet. Alternativ oder zusätzlich dazu können unterschiedliche Bereiche des Diffusionselements bestrahlt werden, um die Diffusion zu stoppen oder zu begrenzen, nachdem unterschiedliche Mengen der Diffusion stattgefunden haben.

Zwei oder mehr Diffusionselemente können durch Belichten mittels Bestrahlung durch ein Halbtonraster hergestellt werden. Nachdem das erste Diffusionselement auf das Filmelement aufgetragen worden ist und die erwünschte Menge an Diffusion stattgefunden hat, wird das Diffusionselement entfernt und das Verfahren mit dem nächsten Diffusionselement wiederholt. Das diffundierte Monomer kann nach jedem Kontakt oder nach Kontakt mit dem letzten Diffusionselement polymeri-

siert werden. Auf diese Weise kann ein mehrfarbiges Hologramm gebildet werden.

Das Filmelement ist ein holographisches Aufzeichnungsmedium, d.h. ein lichtempfindliches Material. Typischerweise hat das Element auch ein Substrat, das dem lichtempfindlichen Material Dimensionsstabilität verleiht. In einigen Fällen kann eine Bedeckungsschicht vorliegen.

Hologramme werden in Materialien aufgezeichnet, die bei Belichtung eher ein räumliches Muster mit variierendem Brechungsindex als mit variierender optischer Dichte bilden. Holographische Aufzeichnungsmaterialien werden in einer Vielzahl von Referenzen beschrieben wie z.B. L. Solymer und D.J. Cook, Volume Holography and Volume Gratings, Academic Press, New York, 1981, Kapitel 10, Seiten 254-304 und J.W. Gladden und R.D. Leighty in "Recording Media", in Handbook of Optical Holography, H.J. Caufield, Herausgeber, Academic Press, New York, 1979, Seiten 277-298. Bevorzugte Aufzeichnungsmaterialien zur Verwendung in den Verfahren der Erfindung sind photopolymerisierbare Zusammensetzungen, Gelatine-Dichromat und Silberhalogenid-Emulsionen.

Photopolymerisierbare Zusammensetzungen sind in US-A-3 658 526, US-A-3 993 485, US-A-4 535 041 und US-A-4 588 664 offenbart. Bevorzugte photopolymerisierbare Zusammensetzungen sind in US-A-4 942 102, US-A-4 942 112, US-A-4 959 284 und US-A-4 963 471 offenbart. In den bevorzugten Zusammensetzungen hat entweder das Monomer oder das Bindemittel einen oder mehrere Reste, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus (1) einem aromatischen Rest, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus (i) substituiertem oder unsubstituiertem Phenyl, (ii) substituiertem oder unsubstituiertem Naphthyl und (iii) substituierten oder unsubstituierten heterozyklischen aromatischen Resten mit bis zu drei Ringen, (2) Chlor, (3) Brom und Mischungen derselben, und wobei die anderen Bestandteile im wesentlichen nicht diesen Rest aufweisen. Zusammensetzungen,

in denen das Monomer den angegebenen Rest enthält, sind mehr bevorzugt.

Für Systeme, in denen das Monomer den angegebenen Rest enthält und das Bindemittel nicht den angegebenen Rest enthält, sind bevorzugte flüssige Monomere die folgenden: 2-Phenoxyethylacrylat, 2-Phenoxyethylmethacrylat, Phenoylethoxylatmonoacrylat, 2-(p-Chlorphenoxy)ethylacrylat, p-Chlorphenylacrylat, Phenylacrylat, 2-Phenylethylacrylat, 2-(1-Naphthyl-oxy)ethylacrylat, o-Biphenylmethacrylat, o-Biphenylacrylat, Ethyl-1-benzoyl-2-vinyl-1-cyclopropan-carboxylat und deren Mischungen. Bevorzugte feste Monomere, die vorteilhafter Weise in Kombination mit flüssigen Monomeren verwendet werden können, sind die folgenden: N-Vinylcarbazol, 2,4,6-Tribromphenylacrylat oder -methacrylat, Pentachlorphenylacrylat oder -methacrylat, 2-(2-Naphthyl-oxy)ethylacrylat oder -methacrylat oder deren Mischungen. Bevorzugte Bindemittel zur Verwendung in diesen Systemen sind: Celluloseacetatbutyrat, Poly(methylmethacrylat), Poly(vinylbutyral), Poly(vinylacetat) und fluorchaltige Bindemittel, die 3 bis 25 Gew.-% Fluor enthalten wie Copolymere aus Vinylacetat und Tetrafluorethylen und/oder Hexafluorpropylen. Für Reflektionshologramme sind die bevorzugten Bindemittel Poly(vinylbutyral), Poly(vinylacetat) und Copolymere aus Vinylacetat und Tetrafluorethylen und/oder Hexafluorpropylen, die 3 bis 25 Gew.-% Fluor enthalten, wie das 82:18 (Mol%)-Vinylacetat/Tetrafluorethylen-Copolymer.

Für Systeme, in denen das Bindemittel den angegebenen Rest enthält und das Monomer nicht diesen angegebenen Rest enthält, sind bevorzugte Monomere: Triethylenglycoldiacrylat und -dimethacrylat, Diethylenglycoldiacrylat, Decandiol-diacrylat, Ethoxyethoxyethylacrylat, Isobornylacrylat, Ethyl-1-acetyl-2-vinyl-1-cyclopropan-carboxylat, Ethyl-2-vinylcyclopropan-1,1-dicarboxylat und deren Mischungen. Bevorzugte Bindemittel für diese Systeme sind Polystyrol und Copolymere, die wenigstens etwa 60% Styrol enthalten. Besonders bevorzugte Bindemittel umfassen Polystyrol, 75:25 Poly(styrol/acrylnitril)

und 70:30 Poly(styrol/methylmethacrylat), sowie deren Mischungen.

Falls Vernetzung des Photopolymers erwünscht ist, können bis zu etwa fünf Gew.-% wenigstens eines multifunktionellen Monomers, das zwei oder mehrere terminale, ethylenisch ungesättigte Gruppen enthält, in die Zusammensetzung miteingebaut werden. Das polyfunktionelle Monomer muß mit den anderen Komponenten der Zusammensetzung kompatibel sein und es ist vorzugsweise eine Flüssigkeit. Geeignete multifunktionelle Monomere umfassen Di-(2-acryloxyethyl)ether des Bisphenol A, ethoxyliertes Bisphenol A-diacrylat, und dergleichen. Ethoxyliertes Bisphenol A-diacrylat wird bevorzugt.

Das Initiierungssystem hat eine oder mehrere Verbindungen, die direkt freie Radikale liefern, wenn sie durch actinische Strahlung aktiviert werden. Unter "actinischer Strahlung" wird Strahlung verstanden, die aktiv ist, um die freien Radikale zu liefern, die zur Initiierung der Polymerisation des Monomer-Materials notwendig sind. Das System kann eine Anzahl von Verbindungen enthalten, von denen eines die freien Radikale liefert, nachdem sie dazu durch ein Sensibilisierungsmittel veranlaßt wurden, das durch Bestrahlung aktiviert wurde. Das Photoinitiierungssystem enthält typischerweise einen Photoinitiator und ein Sensibilisierungsmittel, das die spektrale Antwort des Systems zu der Wellenlänge der actinischen Strahlung, typischerweise dem Sichtbaren oder nahen Infrarotspektralbereich, ausdehnt.

Es kann eine große Anzahl von gebräuchlichen Initiatorsystemen verwendet werden. Photoreduzierbare Farbstoffe und Reduktionsmittel, Chinone, Farbstoff-Boratkomplexe wie in US-A-4 772 541 offenbart ist, und Trichlormethyltriazine wie in US-A-4 772 534 und US-A-4 774 163 offenbart ist, können verwendet werden, um Photopolymerisation zu initiieren. Eine brauchbare Diskussion über durch Farbstoff sensibilisierte Photopolymerisation findet man in "Dye Sensitized Photopo-

lymerization" von D.F. Eaton in Adv. in Photochemistry, Band 13, D.H. Volman, G.S. Hammond und K. Gollinick, Herausgeber, Wiley-Interscience, New York, 1986, Seiten 427-487.

Bevorzugte Initiatorsysteme sind 2,4,5-Triphenylimidazolyl-Dimere. Diese Verbindungen sind offenbart in: US-A-3 479 185, US-A-3 784 557 von Cescon, US-A-4 311 783 und US-A-4 622 286. Bevorzugte 2,4,5-Triphenylimidazolyl-Dimere umfassen CDM-HABI, d.h. 2-(o-Chlorphenyl)-4,5-bis(m-methoxyphenyl)-imidazol-Dimer, o-Cl-HABI, d.h. 2,2'-Bis(o-chlorphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenyl-1,1'-diimidazol-Dimer und TCTM-HABI, d.h. 2,5-Bis(o-chlorphenyl)-4-[3,4-dimethoxyphenyl]-1H-imidazol-Dimer, von denen jedes typischerweise mit einem Wasserstoffdonator verwendet wird.

Eine bevorzugte Gruppe von Sensibilisierungsmitteln umfaßt solche, die offenbart sind in: US-A-3 652 275, US-A-4 162 162, US-A-4 917 977 und EP-0 352 774 A. Besonders bevorzugte Sensibilisierungsmittel umfassen die folgenden: DEAW, d.h. 2,5-Bis[4-(diethylamino)phenyl]methylen]-cyclopentanon, CAS 38394-53-5, JAW, d.h. 2,5-Bis[(2,3,6,7-terahydro-1H,5H-benzo[i,j]chinolizin-1-yl)methylen]-cyclopentanon, 2,5-Bis[2-(1,3-dihydro-1,3,3-trimethyl-2H-indol-2-yliden)ethyliden]-cyclopentanon, CAS 27713-85-5, und 2,5-Bis[2-ethylnaphtho[1,2-d]thiazol-2(1H)-yliden)ethyliden]-cyclopentanon, CAS 27714-25-6.

Geeignete Wasserstoffdonatoren umfassen: 2-Mercaptobenzoxazol, 2-Mercaptobenzthiazol, 4-Methyl-4H-1,2,4-triazol-3-thiol und dergleichen. Andere geeignete Wasserstoffdonator-Verbindungen, die für Zusammensetzungen bevorzugt werden, die N-Vinylcarbazol-Monomer enthalten, sind 5-Chlor-2-mercaptobenzthiazol, 2-Mercaptobenzthiazol, 1H-1,2,4-Triazol-3-thiol, 6-Ethoxy-2-mercaptobenzthiazol, 4-Methyl-4H-1,2,4-triazol-3-thiol, 1-Decanthiol und deren Mischungen.

Andere Komponenten, die üblicherweise zu den Photopolymer-Zusammensetzungen gegeben werden, können vorliegen, um die physikalischen Eigenschaften des Aufzeichnungsmediums zu modifizieren, vorausgesetzt, daß sie mit der Zusammensetzung kompatibel sind und nicht auf negative Weise die Eigenschaften des Aufzeichnungsmediums oder erhaltenen Hologramms beeinträchtigen. Derartige Komponenten umfassen: Weichmacher, Wärmestabilisatoren, optische Aufheller, UV-Strahlung absorbierendes Material, die Haftung modifizierende Mittel, Beschichtungshilfsmittel und Formentrennmittel.

Die Zusammensetzungen, die in dem bevorzugten Aufzeichnungselement verwendet werden, sind trockene Filme, und sie werden als eine Schicht verwendet, die auf einen dimensionsstabilen Träger aufgebracht wird. Die Zusammensetzung kann direkt auf den Träger mittels irgendeines gebräuchlichen Verfahrens aufgetragen werden oder sie kann als ein Film gegossen werden und auf den Träger mittels gebräuchlicher Verfahren aufgetragen werden. In jedem Fall stellt der Träger nur temporäre Dimensionsstabilität für den Photopolymerfilm vor dem Aufbringen auf ein Substrat bereit, und so läßt sich der Träger von dem Film entfernen. Wenn das Aufzeichnungsmedium durch den Träger bestrahlt werden muß, muß der Träger gegenüber actinischer Strahlung durchlässig sein. Bei einigen Anwendungen ist es jedoch erwünscht, den Träger als eine permanente Beschichtung oder Schutzschicht für den Photopolymerfilm zurückzubehalten, wobei in diesem Fall der Träger und der Photopolymerfilm permanent verbunden bleiben können. Ein bevorzugtes Trägermaterial ist Polyethylenterephthalat-Folie.

Für Anwendungen, in denen ein Hologramm, das auf einem lichtundurchlässigen Substrat angeordnet ist, benötigt wird, kann es erwünscht sein, daß der Diffusionselement-Träger eine lichtundurchlässige oder schwarze Folie ist. Der Träger kann dann nach der Belichtung an seinem Platz bleiben, um als ein lichtundurchlässiges Substrat oder als eine Stützschrift für das Hologramm zu dienen. Dann ist es notwendig, den Träger zu

entfernen und das Hologramm auf einem lichtundurchlässigem Substrat anzuordnen. Wenn ein lichtundurchlässiger Träger verwendet wird, wird das Filmelement sehr leicht durch die Bedeckungsschicht vor dem Auftragen des Diffusionselements auf das Diffusionselement bestrahlt. Bevorzugte lichtundurchlässige Stützsichten sind Polymerfolien, die mit Pigmenten wie z.B. Ruß gefüllt sind. Mit Ruß gefüllte Polyethylenterephthalat-Folie wird bevorzugt.

Die andere Seite der gestützten photopolymerisierbaren Schicht kann eine temporäre abziehbare Folie oder Bedeckungsschicht wie aus Polyethylen, Polypropylen, Polyethylenterephthalat oder dergleichen aufweisen. Es können gebräuchliche Zwischenschichten oder Beschichtungen verwendet werden, um die Haftungs- und/oder Abzieheigenschaften, die für den vorgeformten Film notwendig sind, zu verbessern.

Typischerweise wird die Bedeckungsschicht entfernt und die photopolymerisierbare Schicht wird vor der Belichtung auf einem Substrat angeordnet. Der Träger kann an seinem Platz verbleiben, wobei er als eine Bedeckungsschicht während der Belichtung fungiert. Beispielhafte transparente Substrate, die vorteilhafterweise ausgewählt werden können, umfassen: Glas, Polyethylenterephthalat-Folie, Poly(methylmethacrylat), Polycarbonat und Cellulosetriacetat.

Bei der Herstellung von Reflektions-Hologrammen aus den bevorzugten photopolymerisierbaren Zusammensetzungen, wird das Hologramm durch eine zweite Gesamtbelichtung mit actinischer Strahlung fixiert. Wenn das Bindemittel Poly(vinylbutyral), Poly(vinylacetat) oder ein Copolymer aus Vinylacetat und Tetrafluorethylen und/oder Hexafluorpropylen ist, das 3 bis 25 Gew.-% Fluor enthält, kann die Brechungsindex-Veränderung durch Erwärmen des Hologramms nach der Gesamtbelichtung auf 100-150°C während 0,5-1,5 h verbessert werden.

Jede gebräuchliche Lichtquelle, die actinische Strahlung von geeigneter Wellenlänge und Intensität bereitstellt, um Photopolymerisation zu initiieren, kann zur Belichtung des Diffusionselements verwendet werden. Die Bestrahlung kann von natürlicher oder künstlicher Art, monochromatisch oder polychromatisch, nichtkohärent oder kohärent sein. Für eine wirksame Bildbildung sollte der größte Teil der actinischen Strahlung durch das Photoinitiatorsystem absorbiert werden. Eine gebräuchliche Quelle actinischer Strahlung umfaßt Fluoreszenz-, Quecksilberdampf-, Quecksilber-Xenon-, Metalladditiv- und Bogenlampen. Gebräuchliche Quellen kohärenter Strahlung sind Laser, deren Emissionen in die Absorptionsbande des Initiatorsystems fallen oder sich mit ihnen überlappen. Bildweise Belichtung kann durch eine bildtragende Durchsichtsvorlage, vorzugsweise eine Halbtone- oder kontinuierliche Farbtrennungs-Durchsichtsvorlage, durchgeführt werden. Jedoch sind andere Mittel wie ein modulierter Abtastlaserstrahl, CRT (Kathodenstrahlrohr) und dergleichen alternative Wege der bildweisen Belichtung des Diffusionselements.

Für die Belichtung des holographischer Aufzeichnungselements sind kohärente Lichtquellen, d.h. Laser notwendig. Um photopolymerisierbare Zusammensetzungen abzubilden, die quer durch das sichtbare Spektrum sensibilisiert sind, können abstimmbare Laser verwendet werden, die zu der breiten spektralen Empfindlichkeit dieser Materialien passen.

Die Erfindung wird verwendet, um Volumen-Phasen-Reflektions-Hologramme herzustellen. Reflektions-Hologramme können als holographische optische Elemente wie projizierte Frontscheibenanzeigevorrichtungen und holographische Meßblendenfilter verwendet werden. Reflektions-Hologramme sind auch geeignet zur Verwendung als optische Anzeigevorrichtungen wie bei der Reklame oder als Verpackung, bei sicherheitsrelevanten Anwendungen wie Kreditkarten, Banknoten, Lotteriescheinen, Aktien, Bonds, Flugtickets und dergleichen sowie für Speicherung von

Informationen. Andere spezifische Anwendungen für Reflektions-Hologramme werden dem Fachmann ersichtlich sein.

Die folgenden Beispiele illustrieren die Erfindung, schränken sie jedoch nicht ein.

Beispiele

Wörterverzeichnis mit Erklärungen

FC-430	Fluorad® FC-430: fluoriertes nichtionisches Tensid, CAS 11114-17-3; 3M Company, St. Paul, MN
JAW	2,5-Bis[2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H-benzo[i,j]chinolizin-9-yl)methylen]-cyclopentanon
MMT	4-Methyl-4H-1,2,4-triazol-3-thiol, CAS 24854-43-1
NVC	N-Vinylcarbazol; 9-Vinylcarbazol, CAS 1484-13-5
o-Cl-HABI	2,2'-Bis[o-chlorphenyl]-4,4',5,5'-tetraphenyl-1,1'-diimidazol; CAS 1707-68-2
Isopar® L	verzweigte aliphatische Kohlenwasserstoffe, Sdp.: 188-206°C; Exxon Corporation, Houston, TX
Photomer® 4039	Phenolethoxylatmonoacrylat; CAS 56641-05-5; Henkel Process Chemical Company, Ambler, PA
Poly(VAc/TFE)	77:23-Poly(vinylacetat/tetrafluorethylen)
Sartomer® 349	Ethoxyliertes Bisphenol A-diacrylat; CAS 24447-78-7; Sartomer Company, West Chester, PA
Vinac® B-100	Poly(vinylacetat); MG: 350 000; CAS 9003-20-7, Air Products

Beispiel 1

Zur Herstellung des holographischen Aufzeichnungsfilms wird eine Beschichtungslösung, enthaltend Vinac® B-100 (66 Gew.-% der Gesamtfeststoffe), MMT (2,1%), Photomer® 4039 (17%), Sartomer 349 (3%), N-Vinylcarbazol (7,9%), o-Cl-HABI (3,7%), JAW (0,07%) und Fluorad® FC-430 (0,22%) in 19:1 Dichlormethan/Methanol hergestellt. Die Lösung wurde durch Extrusion

auf einen Träger aus 50 μm klarer Polyethylenterephthalat-Folie mit einer Geschwindigkeit von 31 ft/min (15 cm/s) unter Verwendung eines Gewebebeschichters farbbeschichtet. Das Lösungsmittel wurde durch Hindurchführen des beschichteten Films durch einen Dreizonentrockner verdampft. Die erste Zone hatte 120°F (49°C), die zweite Zone 140°F (60°C) und die dritte Zone 160°F (71°C). Eine Bedeckungsschicht aus 23 μm Polyethylenterephthalat-Folie wurde auf die Beschichtung aufgetragen sobald sie den Trockner verließ. Die Trockenbeschichtungsstärke war 24 μm .

Zur Herstellung des Diffusionselements wurde eine Beschichtungslösung, enthaltend Vinac® B-100 (65,8 Gew.-% der Gesamtfeststoffe), Photomer® 4039 (28%), Sartomer 349 (3,0%), o-Cl-HABI (1,5%), MMT (1,5%) und Fluorad® FC-430 (0,2%) in 19:1 Dichlormethan/Methanol hergestellt und wie oben beschrieben aufgetragen, um ein Element herzustellen, das aus Bedeckungsschicht, Beschichtung und Polyethylenterephthalat-Folien-Träger bestand.

Der holographische Aufzeichnungsfilm wurde in etwa 10 x 13 cm Abschnitte zerteilt. Die Bedeckungsschicht wurde entfernt und der Film wurde durch Laminieren der belichteten klebrigen Beschichtung auf eine klare Glasplatte direkt auf die Platte aufgezogen. Der Filmträger verblieb während der nachfolgenden Handhabung, Belichtung und Wärmebehandlungsstufen an seinem Platz.

Die Glasplatte, die die Probe des holographischen Aufzeichnungsfilms stützt, wurde zwischen einer Glasplatte, die eine Beschichtung mit null Grad Antirefektion und einen Stirnflächen-Aluminium-Spiegel mit dünnen Schichten aus Isopar® L stützt, zwischen der Glasplatte, die die Antireflectionsbeschichtung stützt und der Glasplatte, die die Probe stützt, zwischen der Glasplatte, die die Probe und den Spiegel stützt, festgeklammert. Holographische Spiegel wurden mittels Belichten mit einem kollimierenden Laserstrahl, der senkrecht

zu der Filmebene orientiert ist, und aufeinanderfolgendes Hindurchführen durch die Glasplatte, die die Antirefleksionsbeschichtung stützt, Isopar®-Schicht, Filmträger Beschichtung, Glasplatte, die die Probe und die Isopar®-Schicht stützt, und anschließender Rückreflektion seiner selbst vom Spiegel, gebildet. Abbildungsbedingungen waren: 40 mJ/cm² bei 528,7 nm unter Anwendung eines Argonionen-Lasers, Objektiv: 20x und Nadelstiche: 15 µm.

Nachdem der holographische Spiegel in dem holographischen Film aufgezeichnet ist, werden der Aluminiumspiegel und die Isopar®-Schichten entfernt. Der abgebildete Film wurde durch einen Theimer-Strahler Nr. 5027 vom Quecksilberbogen-Photopolymerlampentyp (Exposure Systems Corp., Bridgeport, CT), der in einer Douthitt® DCOP-X-Belichtungseinheit (Douthitt Corp., Detroit, MI) montiert ist, 120 s (etwa 150 mJ/cm²) überall ultraviolett und sichtbarem Licht ausgesetzt. Der Film wurde durch Erwärmen bei 100°C etwa 30 min in einem Gebläseluft-Konvektionsofen wärmebehandelt.

Der Filmträger wurde von dem abgebildeten und belichteten Film, der den holographischen Spiegel enthält, entfernt. Die Bedeckungsschicht wurde von dem farbigen Diffusionselement und der nichtbedeckten Oberfläche des farbigen Diffusionselements, das auf die nichtbedeckte Oberfläche der abgebildeten und belichteten Beschichtung aufgetragen worden war, entfernt, um ein Element zu bilden, bestehend aus: Glasplatte, abgebildete und belichtete holographische Photopolymer-Beschichtung, die den holographischen Spiegel, farbige Diffusionselement-Beschichtung und farbigen Diffusionselement-Träger enthält. Das Element wurde in der Douthitt DCOP-X-Einheit belichtet, wobei der farbige Diffusionselement-Träger der Lichtquelle gegenüberliegt. Unterschiedliche Bereiche des Elements wurden während unterschiedlicher Zeitspannen belichtet.

Das Element wurde durch etwa 30 minütiges Erwärmen bei 100°C in einem Gebläseluft-Konvektionsofen thermisch behandelt. Das Transmissionsspektrum eines jeden Bereichs des holographischen Spiegels wurde unter Anwendung eines Standard-Doppelstrahl-Abtast-Spektrophotometers (Perkin Elmer model Lambda-9) aufgezeichnet, wobei der Probenstrahl senkrecht zu der Ebene des holographischen Films orientiert war. Die Ergebnisse werden in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

<u>Belichtungszeit (s)*</u>	<u>$\lambda_{max}(nm)$</u>
0	583,8
5	565,9
10	537,2
15	526,3
20	523,7
25	520,6

a): Belichtungszeitdauer des farbigen Diffusionselements nach dem Auftragen auf das Hologramm.

Beispiel 2

Es wurde die Verfahrensweise des Beispiels 1 mit der Abänderung wiederholt, daß die Beschichtungslösung für den holographischen Aufzeichnungsfilm Poly(VAC/TFE) (66 Gew.-% der Gesamtfeststoffe), MMT (2,1%), Photomer® 4039 (17%), Sartomer 349 (3%), N-Vinylcarbazol (7,9%), o-Cl-HABI (3,7%), JAW (0,078%) und Fluorad® FC-430 (0,22%) enthielt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

<u>Belichtungszeit (s)^a</u>	<u>$\lambda_{\max}(\text{nm})$</u>
0	567,0
5	542,9
10	518,5
15	511,2
20	507,8
25	507,9

a): Belichtungszeitdauer des farbigen Diffusionselements nach dem Auftragen auf das Hologramm.

Beispiel 3

Es wurde die Verfahrensweise des Beispiels 1 mit der Abänderung wiederholt, daß der Stirnseitenspiegel durch ein Gelatine-Dichromat-Hologramm-Master einer graphischen Abbildung ersetzt worden war. Das Master wurde durch Belichten des Films bei 57° und 514 nm mit Laserenergie von 40 mJ kopiert. Das sich ergebende Hologramm wurde unter breitbandiger, sichtbarer, inkohärenter Strahlung bei 45° beobachtet. Die beobachteten Farben sind in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3

<u>Belichtungszeit (s)^a</u>	<u>Farbe</u>
0	orangegold
5	gelbgold
10	gelbgrün
15	grün
20	grün

a): Belichtungszeitdauer des farbigen Diffusionselements nach dem Auftragen auf das Hologramm.

Beispiel 4

Es wurde die Verfahrensweise des Beispiels 3 mit der Abänderung wiederholt, daß der holographische Photopolymerfilm, der in Beispiel 2 hergestellt worden war, anstelle des Films, der in Beispiel 1 hergestellt worden war, verwendet wurde. Beobachtete Farben sind in Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4

Belichtungszeit (s) ^a	Farbe
0	tiefrot
5	rot
10	gelbgrün
15	grün
20	grün

a): Belichtungszeitdauer des farbigen Diffusionselements nach dem Auftragen auf das Hologramm.

Beispiel 5

Es wurde die Verfahrensweise des Beispiels 1 mit der Abänderung wiederholt, daß der Film auf eine Oberfläche einer Glasplatte aufgetragen wurde, die ein Gelatine-Dichromat-Hologramm-Master auf der entgegengesetzten Oberfläche stützt, um ein Element herzustellen, bestehend aus: Filmträger, Photopolymerbeschichtung, Glasplatte und Gelatine-Dichromat-Hologramm-Master. Das Master wurde durch Belichten des Films bei 58° und 514 nm mit Laserenergie von 40 mJ kopiert. Der Strahl geht durch die Basis, die Photopolymerbeschichtung und die Glasplatte in das Master hindurch, das ihn durch die Glasplatte in die Photopolymerschicht zurückreflektiert.

Das abgebildete Element, das insgesamt ultravioletter und sichtbarer Strahlung wie in Beispiel 1 ausgesetzt worden war, und die Glasplatte, die das Hologramm-Master stützt, wurden entfernt. Das farbige Diffusionselement des Beispiels 1 wurde auf den belichteten Film aufgetragen, um ein Element herzustellen, umfassend: holographischen Photopolymerfilm-Träger, abgebildete und belichtete Photopolymerbeschichtung, farbige Diffusionselement-Beschichtung und farbigen Diffusionselement-Träger.

Zwei Silberhalogenid-Masken wurden auf der obersten Seite des farbigen Diffusionselement-Trägers ausgerichtet. Die erste Maske enthielt graphischen Linientext und eine Vignette mit zunehmender Halbton-Punktdichte, wobei die Punktdichte kontinuierlich von links nach rechts zunahm. Die zweite Maske wies nur graphischen Linientext auf. Jede Maske maskierte unterschiedliche Anteile des farbigen Diffusionselements. Das farbige Diffusionselement wurde insgesamt durch die Masken 60 Sekunden, wie in Beispiel 1 beschrieben ist, belichtet. Die zweite Maske wurde entfernt und das farbige Diffusionselement wurde insgesamt durch die erste Maske nur während weiterer 3 Sekunden belichtet. Diese Belichtung härtet vollständig die Bereiche des farbigen Diffusionselements, die nicht durch das Muster auf den Masken bedeckt sind, und härtet partiell die Bereiche unter der zweiten Maske, jedoch nicht unter der ersten Maske. Das Element, bestehend aus holographischem Filmträger, abgebildeter und belichteter Photopolymer-Beschichtung, bildweise belichteter farbiger Diffusionselement-Beschichtung und bildweise belichtetem farbigem Diffusionselement-Träger, wurde 30 Minuten bei 100°C, wie in Beispiel 1 beschrieben, erwärmt.

Das farbige Diffusionselement wurde entfernt und das Hologramm wurde unter breitbandiger, sichtbarer, nichtkohärenter Strahlung bei normalem Einfall mit der Lampe bei dem geeigneten Rekonstruktionswinkel beobachtet. Die Bereiche des Hologramms, die in Kontakt mit den Bereichen des farbigen Diffu-

sionselements stehen, die nicht maskiert sind, waren grün. Die Bereiche des Hologramms, die in Kontakt mit den Bereichen des farbigen Diffusionselements stehen, die durch die zweite Maske maskiert sind, waren goldfarben. Die Bereiche des Hologramms, die in Kontakt mit den Bereichen des farbigen Diffusionselements stehen, die durch die erste Maske maskiert sind, waren rot. Ein Gradient in den Farben von rot nach grün wurde in dem Bereich des Hologramms beobachtet, das mit den Bereichen des farbigen Diffusionselements in Kontakt stand, die durch den Vignetten-Halbtton-Bereich bedeckt waren.

Beispiel 6

Dieses Beispiel beschreibt ein Verfahren, bei dem ein dreifarbiges Hologramm in einem bevorzugten holographischen Aufzeichnungsmaterial hergestellt werden kann.

Ein holographisches Aufzeichnungsmaterial wie das, das in Beispiel 1 oder Beispiel 2 verwendet wurde, wird auf derartige Weise abgebildet, daß ein blaues Reflektions-Hologramm hergestellt wird. Dies kann z.B. durch Kopieren eines Reflektionsmaster-Hologramms - wie in Beispiel 5 - unter Verwendung einer blauen Laserlinie wie der 457 nm- oder 476-Linie des Argonionenlasers bei normalem Einfall erfolgen. Das abgebildete Aufzeichnungsmedium wird dann insgesamt mit ultraviolettem und sichtbarem Licht, wie in Beispiel 1 beschrieben ist, belichtet.

Das abgebildete und insgesamt belichtete Aufzeichnungsmedium, das das Hologramm enthält, wird von der Glasplatte entfernt. Die Bedeckungsschicht eines farbigen Diffusionselements, wie es in Beispiel 1 beschrieben ist, und die freigelegte Oberfläche des farbigen Diffusionselements werden auf das abgebildete und insgesamt belichtete Aufzeichnungsmedium aufgetragen. Unmittelbar nach der Laminierung wird das farbige Diffusionselement bildweise mit actinischer Strahlung durch eine Photomaske belichtet, die lichtdurchlässig ist, wo blau

in dem fertigen Hologramm bevorzugt wird, und die ansonsten nichttransparent ist.

Eine zweite Photomaske, die lichtdurchlässig ist, wo grün in dem fertigen Hologramm bevorzugt ist, und ansonsten nichttransparent ist, wird auf dem Diffusionselement ausgerichtet. Nachdem eine geeigneten Menge an Diffusion stattgefunden hat, um die Antwort-Wellenlänge der Bereiche des Hologramms, die in Kontakt mit den unbelichteten Bereichen des Diffusionselements stehen, von blau nach grün zu verschieben, wird Belichtung durch die zweite Photomaske durchgeführt. Die erforderliche Zeitspanne für diese Diffusion, die von der Natur und Zusammensetzung von sowohl dem Diffusionselement und dem Aufzeichnungsmedium als auch der Temperatur abhängt, kann experimentell bestimmt werden. Das Element, bestehend aus dem Aufzeichnungsmedium, das das Hologramm und das laminierte Diffusionselement enthält, wird dann wie in Beispiel 1 beschrieben ist wärmebehandelt, um ein dreifarbiges Hologramm herzustellen, das das laminierte Diffusionselement als eine Schutzschicht enthält.

Anmeldungs-Nr. 92 113 989.5
Veröffentlichungs-Nr. 0 529 459

WK

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung eines mehrfarbigen Volumenphasen-Hologramms in einem im wesentlichen festen, transparenten, lichtempfindlichen Filmelement, umfassend:

(a) holographisches Belichten des Filmelements mit kohärentem Licht, um ein Volumen-Hologramm in dem Element aufzuzeichnen;

(b) bildweises Belichten eines trockenen, Diffusionselement enthaltendes, Monomers mit aktinischer Strahlung, um das Monomer teilweise zu polymerisieren;

(c) In-Kontakt-Bringen des Filmelements mit dem Diffusionselement während einer Zeitspanne, die ausreichend ist, um selektiv die Wellenlänge der Licht-Antwort durch das Hologramm mittels der Diffusion des Monomers zu modifizieren, wobei ein mehrfarbiges Hologramm gebildet wird, und

(d) Polymerisieren des Monomers, das in das Filmelement während Stufe (c) diffundiert ist.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, worin sich das belichtete Filmelement in Kontakt mit dem Diffusionselement während der Zeitspanne der Belichtung in Stufe (b) befindet.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, worin der belichtete Film und Diffusionselemente der Stufen (a) und (b) in Stufe (c) miteinander in Kontakt gebracht werden.

4. Verfahren gemäß Anspruch 1, umfassend die Stufe des Aussetzens des Filmelements an mehrfache Belichtungen mit aktinischer Strahlung, um das Monomer zu polymerisieren, das von dem Diffusionselement zu dem Filmelement wandert.
5. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, worin die Belichtung der Stufe (b) durch ein Autotypieraster erfolgt.
6. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, worin die Belichtung der Stufe (b) durch eine durchlässige Vorrichtung erfolgt.
7. Verfahren gemäß Anspruch 1, worin die Belichtung der Stufe (b) unter Verwendung eines Abtast-Lasers oder Elektronenstrahls erfolgt.
8. Verfahren gemäß Anspruch 1, worin das Diffusionselement aus dem Filmelement nach Stufe (c) entfernt wird.
9. Verfahren gemäß Anspruch 1, worin das Diffusionselement auf dem Filmelement nach Stufe (c) verbleibt, um als eine Unterlage zu dienen.
10. Verfahren gemäß Anspruch 1, worin das Filmelement eine photopolymerisierbare Zusammensetzung, dichromatierte Gelatine oder Silberhalogenid-Emulsion umfaßt, die auf einen Träger aufgetragen ist.
11. Verfahren gemäß Anspruch 1, worin das Filmelement einen Träger umfaßt, der eine Zusammensetzung stützt, umfassend ein photopolymerisierbares Monomer, ein Bindemittel und ein Initiator-System, und worin entweder das Monomer oder das Bindemittel einen oder mehrere Reste umfaßt, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus (i) einem aromatischen Rest, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus (i) substituiertem oder unsubstituiertem Phenyl, (ii) substituiertem oder unsubstituiertem Naphthyl und (iii) substitu-

ierten oder unsubstituierten heterocyclischen, aromatischen Resten mit bis zu drei Ringen; (2) Chlor, (3) Brom und deren Mischungen; und wobei der andere Bestandteil im wesentlichen keinen derartigen Rest aufweist.

12. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, worin das Diffusions-element einen undurchsichtigen Träger hat.